

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

A1

DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION

(21)

N° 75 03351

2 300 354

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

BEST AVAILABLE COPY

(54) Plaque présensibilisée comprenant une couche d'une composition diazoïque et procédé
pour former une planche d'impression lithographique.

(51) Classification internationale (Int. Cl.²). G 03 C 1/54.

(22) Date de dépôt 4 février 1975, à 11 h 56 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 36 du 3-9-1976.

(71) Déposant : Société dite : KODAK-PATHE, résidant en France.

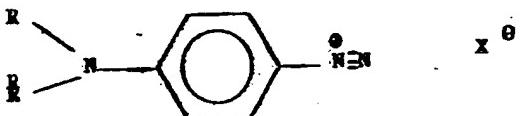
(72) Invention de :

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Jean Lecas, Département des brevets et licences Kodak-Pathé.

L'appréhension invention due à la collaboration de Monsieur Georges, Achille, PHILIPOT, et Mademoiselle Simone, Jeannine, KEMPEN et réalisée dans les services de la Demandeuse est relative à une plaque présensibilisée comprenant une couche d'une composition diazoïque utile, en particulier, pour former une planche d'impression lithographique et à un procédé qui utilise cette plaque présensibilisée pour préparer une planche d'impression lithographique.

On connaît les procédés diazotypiques qui utilisent des composés diazoïques qui sont décomposés sous l'action de la lumière, en particulier la lumière ultraviolette. Après exposition suivant une image d'un produit photosensible comprenant une couche d'une composition diazoïque, on fait ensuite réagir le composé diazoïque des plages non exposées sur un copulant ou coupleur de la classe des phénols ou des amines aromatiques pour former un colorant azoïque qui se fixe sur un support absorbant, tel qu'un support de papier sans mordantage préalable, comme décrit, par exemple dans l'ouvrage de L. P. CLERC "La technique Photographique" 6^e édition, page 578 à 580. On utilise habituellement des sels de diazonium correspondant, par exemple, à la formule suivante :



où R représente un atome d'hydrogène ou un radical alcoyle habituellement de 1 à 4 atomes de carbone et X⁻ représente un anion. Le noyau benzénique du sel de diazonium peut être substitué par des radicaux variés.

On connaît aussi des papiers pour diazotypie qui contiennent des sels de diazonium qui donnent des images de colorant azoïque par couplage avec des copulants usuels tels que des phénols, sels de diazonium dont l'atome d'azote du groupe amino est substitué par des radicaux alcoyle dont la longueur de la chaîne peut atteindre 18 atomes de carbone, comme décrit au brevet français 1 398 576.

D'autre part, on a déjà proposé de nombreux composés diazoïques comme composés photosensibles en photolithographie. On peut utiliser une couche d'un composé diazoïque appliquée sur un support lithographique comme décrit, par exemple, au brevet des Etats-Unis d'Amérique 2 208 849.

Après exposition à un négatif, le composé diazoïque des plages exposées à la lumière est décomposé et rendu insoluble. On dépouille ensuite les plages non exposées et on obtient une planche d'impression lithographique qui porte une image positive lipophile qui accepte l'encre.

Le composé diazoïque peut être un composé non polymère et être appliqué sous

la forme d'une solution qui ne contient pas de liant organique comme décrit, par exemple, au brevet des Etats-Unis d'Amérique 3 208 849. Cependant le composé diazoïque non polymère est habituellement appliqué sur un support lithographique en présence d'un liant organique comme décrit, par exemple aux brevets français 1 560 718 et 2 111 192. On connaît aussi des composés diazoïques polymères, ou résines diazoïques qui sont utilisées comme composés photosensibles pour plaques présensibilisées, résines diazoïques dans lesquelles les groupes diazoïques sont fixés sur des chaînes de polymères, par exemple les polycondensats formés par réaction d'un sel de diphenyl-amine-4-diazonium sur le formaldéhyde, en présence d'acide sulfurique ou phosphorique concentré, comme décrit, par exemple, au brevet français 1 051 461.

Les composés diazoïques non polymères utilisés comme composés photosensibles en photolithographie dans la technique antérieure sont des composés qui peuvent contenir des substituants aliphatiques fixés, soit sur les noyaux aromatiques soit sur l'atome d'azote du groupe amino, substituants aliphatiques qui sont des radicaux alcoyle inférieurs contenant habituellement 1 à 4 atomes de carbone.

On connaît, d'autre part, des sels de diazonium non polymères portant des substituants à longue chaîne sur l'atome d'azote du groupe amino fixé sur le noyau benzénique du sel de diazonium, comme décrit au brevet allemand 188 909. Ces sels de diazonium à longue chaîne réagissent ensuite sur des copulants, tels que des naphtols pour former des colorants azoïques utiles comme colorants pour textiles. Cependant le brevet allemand 188 909 ne mentionne pas que les sels de diazonium à longue chaîne peuvent être utilisés comme composés photosensibles pour préparer des plaques présensibilisées utiles, après exposition et dépouillement, pour former des planches d'impression lithographique.

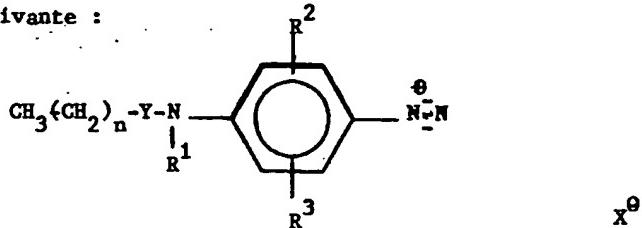
La présente invention a notamment pour buts :

- une plaque présensibilisée par une composition diazoïque dont le composé photosensible de la classe des sels de diazonium comprend un substituant aliphatique à longue chaîne, plaque présensibilisée qui, après exposition suivant une image négative et dépouillement, fournit une planche d'impression lithographique portant une image positive de réserve particulièrement hydrophobe et acceptant l'encre grasse d'imprimerie, grâce au substituant aliphatique à longue chaîne dans la molécule du sel de diazonium photosensible.
- un procédé qui utilise cette plaque présensibilisée pour préparer une planche d'impression lithographique.

La plaque présensibilisée suivant l'invention utile, après exposition suivant une image et dépouillement, pour former une planche d'impression lithographique, plaque présensibilisée qui comprend un support sur lequel est appliquée une couche d'un sel de diazonium photosensible, est caractérisée en ce qu'elle

comprend une couche d'un sel de diazonium qui est un sel de para-aminobenzènediamonium substitué sur l'atome d'azote du groupe amino par un radical choisi dans le groupe constitué par les radicaux alkyle et alkylcarbonyle contenant de 7 à 22 atomes de carbone.

- 5 Suivant un mode particulier de réalisation, le sel de diazonium correspond à la formule générale suivante :



où R^1 représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle inférieur de 1 à 4 atomes de carbone tel que le radical méthyle, éthyle, propyle ou butyle, etc,

- 10 R^2 et R^3 représentent chacun un atome d'hydrogène, un radical alkyle inférieur de 1 à 4 atomes de carbone tel que le radical méthyle, éthyle, propyle, butyle, etc ; un radical alcoxy inférieur de 1 à 4 atomes de carbone tel que le radical méthoxy, éthoxy, propoxy, butoxy, etc, un radical halogène tel que chloro, bromo, fluoro, etc, un groupement azide $-N_3$, un radical carboxyle $-COOH$, sulfo $-SO_3H$, un radical nitro ou un deuxième groupe diazonium, ou bien

- 15 R^2 et R^3 , considérés ensemble avec le radical benzénique auquel ils sont fixés, représentent les atomes de carbone et d'hydrogène nécessaires pour former un groupe à cycles condensés, tel qu'un groupe naphtyle, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux tels qu'indiqués ci-dessus,

Y représente un groupe méthylène $-CH_2-$ ou carbonyle $-CO-$

- 20 n représente un nombre entier de 5 à 20, avantageusement un nombre entier de 10 à 16, et,

X^\ominus représente un anion utilisé habituellement dans les sels de diazonium tel que l'anion chlorure, bromure, perchlorate, fluoborate, chlorozincate, etc.

- On peut préparer les sels de diazonium utiles pour l'obtention des plaques 25 présensibilisées suivant l'invention, en particulier les sels de diazonium correspondant à la formule générale précédente, en opérant par des procédés variés. Suivant un mode de réalisation, on peut, par exemple, utiliser un

- procédé tel que décrit au brevet allemand 188 909 précité. Par exemple, on peut faire réagir un acide gras $R-COOH$ dont la chaîne aliphatique R comprend un 30 nombre d'atomes de carbone compris entre 6 et 20 avec une amine aromatique telle que l'aniline, l' α -naphtylamine ou la β -naphtylamine pour former l'anilide ou le naphtylamide correspondant.

- On nitre ensuite par l'acide nitrique pour former par exemple le para-nitroanilide. On réduit ensuite la fonction nitro en fonction amine et on obtient le 35 para-amino-anilide que l'on peut diazoter de la manière usuelle pour obtenir le

sel de diazonium correspondant.

Suivant un autre mode de réalisation, on fait réagir la para-phénylène-diamine sur un acide gras tel que précédemment décrit pour former la para-N-alcoylaminoaniline que l'on transforme ensuite en sel de diazonium par la méthode usuelle.

Ces sels de diazonium présentent des propriétés appréciées pour la préparation de plaques présensibilisées utiles pour préparer des planches d'impression lithographique suivant l'invention. Ils sont en effet solubles dans l'eau, ou bien ils peuvent être facilement dispersés dans l'eau, propriété qui est particulièrement intéressante pour dépouiller les plages non exposées. Ils sont, en outre, facilement solubles dans les solvants organiques hydrophiles tels que les alcools inférieurs comme l'alcool éthylique, l'alcool isopropylique, etc., les cétones inférieures telles que l'acétone, la méthyléthylcétone, etc. D'autre part, par exposition à la lumière, ils donnent des images hydrophobes et oléophiles les qui acceptent l'encre grasse d'imprimerie grâce au substituant aliphatique à longue chaîne qu'ils contiennent.

Pour préparer les plaques présensibilisées suivant l'invention, on applique sur un support, qui sera défini ci-après, une solution d'un sel de diazonium dans un solvant comme précédemment décrit, à une concentration qui peut varier considérablement mais qui est habituellement comprise entre 1/100 000 et 5/100 en masse, avantageusement à une concentration d'environ 1/10 000 à 1/100 en masse, de manière à obtenir une couche mince de sel de diazonium appliquée sur le support. Il n'est pas nécessaire d'utiliser un liant polymère pour dissoudre ou disperser le sel de diazonium.

On peut utiliser n'importe quel support lithographique usuel pour préparer les plaques présensibilisées suivant l'invention. On peut par exemple utiliser des supports métalliques tels que des supports de zinc ou d'aluminium, des supports de papier ou des supports de matière plastique.

On traite habituellement les supports métalliques, avant l'enduction de la solution du sel de diazonium, pour modifier l'état de surface du métal, en particulier pour rendre hydrophile la surface du métal et pour accroître l'adhérence du sel de diazonium à la surface métallique.

On peut faire subir aux supports métalliques un traitement mécanique, par exemple, on peut donner un aspect grené aux supports d'aluminium poli au moyen de machines de grenage ou de brosses d'acier. Ce traitement mécanique est souvent insuffisant pour obtenir une adhérence satisfaisante du sel de diazonium sur le métal. Dans ce cas, on peut traiter les supports d'aluminium par des procédés chimiques tels que les procédés de silication ou de phosphatation, etc., ou par des procédés électrolytiques tels que les procédés d'oxydation anodique ou par des combinaisons de ces procédés.

Le procédé de silicatation consiste, par exemple, après nettoyage de la surface du support d'aluminium par une solution basique, puis éventuellement par une solution d'acide nitrique, à traiter la surface d'aluminium par une solution aqueuse d'un silicate alcalin afin de revêtir la surface d'aluminium par une mince couche de silicate alcalin.

On peut aussi utiliser des supports lithographiques en papier, par exemple, des supports de papier enduit d'une couche d'une dispersion d'une charge minérale telle que le sulfate de baryum dans un liant colloidal tel que l'amidon, la caséine, l'alginate de zinc, la carboxyméthylcéllose, etc, des supports de papier enduit d'une couche de liant filmogène oléophile, tel que décrit au brevet français 1 298 710, ou bien des supports de papier recouvert d'une couche de silicate d'éthyle hydrolysé puis d'une couche d'un composé alcalin tel que l'hydroxyde de sodium, la surface du papier étant ainsi rendue hydrophobe, comme décrit au brevet des Etats-Unis d'Amérique 3 083 639. On peut aussi utiliser des supports de papier, éventuellement enduit d'un polymère tel que le polyéthylène, sur lesquels on applique une couche hydrophile qui comprend du polyalcool vinylique et de l'orthosilicate de tétraéthyle hydrolysé comme décrit à la demande de brevet français 73 32 716 ou bien la couche hydrophile comprend des particules de silice colloïdale et de l'orthosilicate de tétraéthyle hydrolysé dispersés dans de l'alcool polyvinylique comme décrit à la demande de brevet français 73 00 184.

On peut aussi utiliser, pour préparer les plaques présensibilisées suivant l'invention, des supports lithographiques en matière plastique, par exemple des feuilles d'acétate de cellulose ou d'un polyester tel que le polytéraphthalate d'éthyléneglycol, éventuellement substratées par une couche qui améliore l'adhérence de l'image formée par exposition et dépouillement, image acceptant l'encre d'impression, cette couche de substratum pouvant être une couche de gélatine ou d'un polymère synthétique tel qu'un polymère de chlorure de vinylidène, de formal ou de butyralvinylique, etc.

Pour préparer les plaques présensibilisées suivant l'invention, on applique la solution de sel de diazonium sur le support lithographique en utilisant n'importe quel procédé de couchage usuel, par exemple au trempé, à la raclette, par couchage à la trémie, etc.

On peut appliquer la couche de sel de diazonium sur le support lithographique sous des épaisseurs variées, par exemple sous une épaisseur comprise entre 1 μ et 100 μ , avantageusement sous une épaisseur d'environ 5 μ à 20 μ , mesurée à l'état sec.

Après exposition à la lumière de la plaque présensibilisée, le sel de diazonium des plages exposées est détruit avec libération d'azote et formation d'un composé organique hydrophobe et oléophile, qui repousse l'eau et accepte

l'encre. On lave ensuite à l'eau les plages non exposées dans lesquelles le sel de diazonium est dissous ou dispersé par l'eau de lavage. La durée du lavage peut varier considérablement suivant le sel de diazonium utilisé, mais il suffit habituellement de laver la plaque présensibilisée exposée, pendant une durée comprise entre 10 s et 3 mn.

Après lavage de la plaque présensibilisée exposée, la planche lithographique comprend des plages hydrophiles qui acceptent l'eau et des plages oléophiles qui acceptent l'encre.

Les exemples suivants illustrent l'invention.

10 EXEMPLE 1 :

Plaque présensibilisée au chlorozincate de para-stéaroylaminobenzènediazo-nium.

Préparation du sel de diazonium :

On chauffe à 200°C, sous atmosphère d'azote, pendant 20 mn, un mélange équimoléculaire, finement broyé, d'acide stéarique et de para-phénylène-diamine. Après refroidissement, on broye le produit obtenu et on le cristallise deux fois dans l'alcool éthylique. On obtient des aiguilles blanches de para-N-stéaroylaminooaniline.

On dissout 2 g de ce composé dans un mélange de solvants constitué par 20 ml d'acide acétique et 20 ml de chloroforme. On ajoute 1 ml d'acide chlorhydrique concentré. Le chlorhydrate de l'amine précipite sous forme d'une pâte que l'on refroidit à une température inférieure à 10°C. On ajoute ensuite 1 g de nitrite de sodium et le précipité se dissout. On ajoute alors une solution de chlorure de zinc et on obtient un précipité de chlorozincate de p-stéaroylaminobenzènediazonium, sous la forme d'une poudre beige.

Préparation de la plaque présensibilisée :

On prépare une solution du sel de diazonium précédemment décrit dans l'acétone à la concentration de 0,5 g par litre, puis on applique la solution sur une feuille d'aluminium anodisé puis traitée par une solution de silicate de sodium. Après évaporation du solvant, la couche de sel de diazonium de la plaque présensibilisée présente une épaisseur d'environ 5 µ.

Préparation de la planche d'impression :

On expose une plaque présensibilisée, à travers un négatif au trait, à la lumière émise par une batterie de 8 tubes à vapeurs de mercure de 16 W chacun, disposée à 15 cm de la plaque, pendant 5 mn. On dépouille ensuite les plages non exposées par lavage à l'eau pendant quelques secondes.

La planche lithographique ainsi obtenue est prête à l'emploi sur une presse lithographique. Utilisée sur une presse offset, cette planche lithographique permet de faire plusieurs milliers de tirages de bonne qualité.

40 EXEMPLE 2 :

Plaque présensibilisée au chlorozincate de para-lauroylaminobenzènediazonium

Préparation du sel de diazonium :

On reproduit le mode opératoire décrit à l'exemple 1 pour préparer la N-stéaroylaminooaniline, mais on remplace l'acide stéarique utilisé à l'exemple 1

- 5 par l'acide laurique. On obtient ainsi la para-N-lauroylaminooaniline (ou N-lauroyl-p-phényle diamine).

On diazote ensuite le composé précédent en opérant de la manière suivante :

On dissout à chaud 3,8 g de para-N-lauroylaminooaniline dans 100 ml d'acide acétique puis on ajoute 2 ml d'acide chlorhydrique concentré. On refroidit

- 10 ensuite à une température inférieure à 10°C et le chlorhydrate de l'amino précipité. On ajoute alors, en agitant fortement, une solution contenant 2 g de nitrite de sodium dans 20 ml d'eau. Le précipité se dissout et on filtre l'amino qui n'aurait pas réagi. On refroidit la solution à une température inférieure à 10°C et on maintient cette température pendant 30 mn, puis on ajoute une solution de 3,5 g de chlorure de zinc dans 50 ml d'eau et il se forme un précipité blanc de chlorozincate de para-N-lauroylaminobenzènediazonium, soluble dans l'eau et les solvants usuels.

Préparation de la plaque présensibilisée et de la planche d'impression :

On opère comme à l'exemple 1, mais on remplace l'acétone par l'alcool

- 20 éthylique pour préparer la solution de sel de diazonium, et les résultats obtenus sont semblables à ceux qui sont décrits à cet exemple.

EXEMPLE 3 :

Plaque présensibilisée au chlorozincate de 3-carboxy-4-stéaroyl-aminobenzène-diazonium :

- 25 Préparation du sel de diazonium :

On dissout 5,4 g d'acide 5-nitro-2-aminobenzoïque dans 50 ml de pyridine, puis on ajoute 8,8 g de chlorure de stéaroyle. On chauffe à reflux pendant 24 h, puis on verse la solution dans l'eau. On obtient un précipité que l'on filtre.

- 30 On dissout le précipité dans l'alcool éthylique puis on le précipite à nouveau par de l'eau acidulée et enfin on le recristallise dans un mélange hydroalcoolique. On obtient ainsi l'acide 5-nitro-2-N-stéaroylaminobenzoïque ($T_f = 140^\circ\text{C}$). ——————

<u>Analyse</u>	C %	N %
Valeur théorique :	66,94	6,25
Valeur trouvée :	67,2	6,02

On réduit ensuite le dérivé nitré en amine en opérant de la manière suivante:

- 5 On prépare un mélange réducteur en ajoutant à 40 ml d'acide acétique et 10 ml d'acide chlorhydrique, 30 g de fer en poudre. On chauffe ce mélange à 80°C puis on ajoute goutte à goutte, en 30 mn, une solution contenant 8,5 g d'acide 5-nitro-2-N-stéaroylaminobenzoïque dans 100 ml d'acide acétique. On maintient la température de 80°C pendant 30 mn. On filtre ensuite les boues
10 ferriques puis on traite le filtrat par l'eau pour précipiter le dérivé aminé. On recristallise alors le précipité dans un mélange à volumes égaux de chloroform et d'acide acétique. On obtient ainsi des cristaux beige clair d'acide 5-amino-2-N-stéaroylaminobenzoïque ($T_f = 180^\circ\text{C}$).

<u>Analyse</u>	C %	H %	N %
15 Valeur théorique :	71,77	10,04	6,69
Valeur trouvée :	71,69	10,15	6,62

On diazote ensuite le dérivé aminé en opérant de la manière suivante :

- On dissout 2,1 g d'acide 5-amino-2-N-stéaroylaminobenzoïque dans un mélange chauffé comprenant 25 ml de chloroforme et 25 ml d'acide acétique. On refroidit 20 la solution à 5°C, ce qui provoque la formation d'un précipité finement cristallisé, puis on ajoute, en agitant, successivement, 1 ml d'acide chlorhydrique et une solution contenant 1 g de nitrite de sodium dans 10 ml d'eau. Le précipité disparaît. On maintient le mélange à 0°C pendant 30 mn, puis on ajoute une solution de chlorure de zinc pour précipiter le chlorozincate de 3-carboxy-25 4-N-stéaroylaminobenzènediazonium.

Préparation de la plaque présensibilisée et de la planche d'impression :

- On opère comme à l'exemple 1 et les résultats obtenus sont analogues à ceux de l'exemple 1, c'est-à-dire qu'on obtient plusieurs milliers de tirages de bonne qualité à partir d'une planche lithographique préparée avec ce sel de diazonium.
30

EXEMPLE 4 :

Plaque présensibilisée au chlorozincate de 3-carboxy-4-N-laur oylamino-benzène diazonium.

- On reproduit le mode opératoire de l'exemple 3, mais on remplace le chlorure 35 de stéaroyle par le chlorure de lauroyle pour préparer le sel de diazonium/

On obtient, avec la planche lithographique préparée avec ce sel de diazonium plusieurs milliers de tirages de bonne qualité.

EXEMPLE 5 :

On reproduit les modes opératoires des exemples 1 à 4, mais on remplace les

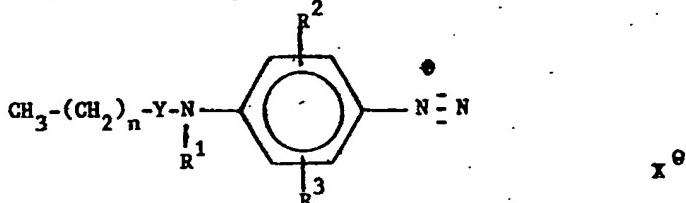
2300354

supports d'aluminium utilisés à ces exemples par des supports de papier sur lesquels on a appliqué une couche hydrophile qui comprend de la silice colloïdale et de l'orthosilicate de tétraéthyle hydrolysé, en dispersion dans du polyalcool vinylique, comme décrit à la demande de brevet français 73 00184 précitée.

On obtient ainsi des planches d'impression lithographique qui permettent, chacune, d'obtenir environ mille tirages de bonne qualité.

REVENDICATIONS

- 1 - Plaque présensibilisée qui comprend un support lithographique sur lequel est appliquée une couche d'un sel de diazonium photosensible, caractérisée en ce que le sel de diazonium photosensible est un sel de para-aminobenzène diazonium substitué sur l'atome d'azote du groupe amino par un radical choisi dans le groupe constitué par les radicaux alkyle et alkylcarbonyle, et contenant de 7 à 22 atomes de carbone.
- 5 2 - Plaque présensibilisée conforme à la revendication 1, caractérisée en ce que le sel de diazonium correspond à la formule suivante :



- 10 où R¹ représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle de 1 à 4 atomes de carbone,
- R² et R³ représentent chacun un atome d'hydrogène, un radical alkyle de 1 à 4 atomes de carbone, un radical alcoxy de 1 à 4 atomes de carbone, un radical halogène, un groupe azide -N₃⁻, un radical carboxyle -COOH, sulfo -SO₃H, nitro -NO₂, ou un deuxième groupe diazonium -N₂⁻N, X⁰, ou bien, R² et R³, considérés ensemble avec le radical benzénique auquel ils sont fixés représentent les atomes de carbone et d'hydrogène nécessaires pour former un groupe à cycles condensés, éventuellement substitué par un ou deux radicaux tels qu'indiqués ci-dessus,
- 15 20 Y représente un groupe méthylène -CH₂- ou carbonyle -CO-, n représente un nombre entier de 5 à 20, et X⁰ représente un anion.
- 25 3 - Plaque présensibilisée conforme à l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que le sel de diazonium est choisi dans le groupe constitué par les sels de para-stéaroylaminobenzènediazonium, les sels de para-lauroylaminobenzènediazonium, les sels de 3-carboxy-4-stéaroylaminobenzène-diazonium, et les sels de 3-carboxy-4-laureylaminobenzènediazonium.
- 30 4 - Plaque présensibilisée conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que l'anion du sel de diazonium est choisi dans le groupe constitué par les anions chlorure, bromure, fluoborate, perchlorate et chlorozincate.
- 35 5 - Plaque présensibilisée conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisée en ce que la couche de sel de diazonium a une épaisseur, mesurée à l'état sec, d'environ 1 μ à 100 μ.
- 6 - Plaque présensibilisée conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 5,

caractérisée en ce que le support lithographique est choisi dans le groupe constitué par les supports d'aluminium anodisés puis traités par une solution de silicate de sodium et les supports de papier sur lequel on a appliqué une couche hydrophile qui comprend de la silice colloïdale et de l'orthosilicate de tétraéthyle hydrolysé, en dispersion dans du polyalcool vinylique.

5 7 - Plaque présensibilisée conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que la couche de sel de diazonium photosensible a été appliquée sur le support lithographique, sous la forme d'une solution dans un solvant organique volatil, en l'absence de tout liant polymère filmogène.

10 8 - Procédé qui utilise une plaque présensibilisée conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 7, pour préparer une planche d'impression lithographique, caractérisé en ce qu'on expose la plaque présensibilisée suivant une image, le sel de diazonium des plages exposées étant détruit par l'exposition avec formation d'un composé organique hydrophobe, qui accepte l'encre grasse d'imprimerie, puis on élimine, par dissolution ou dispersion à l'eau, le sel de diazonium des plages non exposées.

15 9 - Procédé conforme à la revendication 8, caractérisé en ce qu'on lave à l'eau la plaque présensibilisée exposée, pendant une durée comprise entre 10 s et 20 3 mn.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.